Ueber die

Einwirkung von Normalbutylaldehyd auf Anilin bei Gegenwart von rauchender Salzsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der kgl. Friedrichs-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Myrtil Kahn
aus München.

MÜNCHEN
Akademische Buchdruckerei von F. Straub
1885.

Die nachstehende Untersuchung wurde im chemischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Professor Dr. v. Miller, ausgeführt, und erlaube ich mir, demselben für die werthvollen Rathschläge, die er mir hiebei zu Theil werden liess, an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545821_0060

Einleitung.

Die schöne Chinolinsynthese von Skraup hat eine Reihe zahlreicher Versuche von anderer Seite im Gefolge gehabt, die alle darauf ausgiengen, Derivate des Chinolins darzustellen.

Skraup hat das Chinolin dargestellt, indem er Glycerin auf Anilin bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure und Nitrobenzol einwirken liess. Statt des Anilins hat Skraup in der Folge alle möglichen primären Amine in Anwendung gebracht und so zahlreiche Chinolinderivate erhalten, bei denen indess die Substitution ausnahmslos im Benzolkern, nie im Pyridinkern stattgefunden hatte.

Ausgehend von der Ueberzeugung, dass es das aus dem Glycerin entstehende Acrolëin sei, welches mit Anilin unter Wasserstoffaustritt das Chinolin bilde, haben Doebner und v. Miller auf Anilin Acetaldehyd einwirken lassen, und gelangten so, indem letzterer bei Gegenwart wasserentziehender Substanzen in Crotonaldehyd überging, zu einem Homologen des Chinolins. Bei diesem Chinolinderivat war im Gegensatz zu den Toluchinolinen das Methyl in den Pyridinkern eingetreten, und zwar, wie genauere Untersuchungen gezeigt haben, in die α-Stellung, und es wurde so ein α-Methylchinolin gewonnen, dem von seinen Entdeckern der Name „Chinaldin“ gegeben wurde.

Ohne auf die verschiedenen Synthesen eingehen zu wollen, die in der Folge zu α-methylsubstituirten Chinolinen geführt haben (siehe: Friedländer und Göhring,[1]) Knorr[2]) Drewsen[3]) u. a.) sei nur auf die weiteren Consequenzen

1) Berl. Ber. XVI, 1883.
2) Berl. Ber. XVI, 2593. XVII, 540.
3) Berl. Ber. XVI, 1953.

hingewiesen, welche Doebner und v. Miller aus ihrer Chinaldinsynthese gezogen haben.

Die Bildung des Chinolins aus Acrolëin, des Chinaldins aus Crotonaldehyd, brachten Doebner und v. Miller zur Ueberzeugung, dass alle ungesättigten Aldehyde mit primären Basen zu Chinolinderivaten führen müssten. Es wurde demnach auch der Zimmtaldehyd in den Kreis der Versuche gezogen und so das α-Phenylchinolin[1]) dargestellt.

Zu den bis damals bekannten ungesättigten Aldehyden der Fettreihe war inzwischen ein neuer, das von Lieben und Zeisel[2]) aus Propylaldehyd dargestellte Methyl-Aethyl-Acrolëin, gekommen, und v. Miller veranlasste alsbald Herrn Kugler,[3]) im hiesigen Laboratorium, diesen Aldehyd auf Anilin einwirken zu lassen. Dieser Aldehyd ist indessen schwer darzustellen und das betreffende Chinolinderivat wäre nicht minder schwer zu erhalten gewesen als Chinolin und Chinaldin, wenn man vom Acrolëin, resp. vom Crotonaldehyd ausgehen müsste. Glücklicherweise geht die Bildung des ungesättigten Aldehyds aus dem gesättigten und die Condensation mit Anilin in ein und derselben Operation vor sich, so dass ein und dieselbe Condensation die Bildung des ungesättigten Aldehyds und des Chinolinderivates bewirkt. Gleichwie nun zur Darstellung des Chinolins nicht Acrolëin, sondern Glycerin, zur Darstellung des Chinaldins nicht Crotonaldehyd sondern Acetaldehyd genommen wird, so ist es auch nicht nothwendig, das Methylaethyl-acrolëin erst darzustellen, sondern man kann direkt Propylaldehyd verwenden, um zu dem gleichen Endprodukt zu kommen. So hat denn Herr Kugler[4]) bei Einwirkung von gewöhnlichem Propylaldehyd auf Anilin bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure α-Aethyl-β-Methylchinolin be-

1) Berl. Ber. XVI, 1665.
2) Wien. Monatsh. 1883. S. 10.
3) Berl. Ber. XVII, 1714.
4) Berl. Ber. XVII, 1714.

kommen. Damit war aber eine weite Perspektive für die Variation der Aldehyde eröffnet. Es war nun nicht mehr nöthig, nach ungesättigten Aldehyden zu suchen, sondern die Chinaldinreaktion mussten alle Aldehyde geben, welche ihrer Zusammensetzung nach im Stande waren, einen ungesättigten Aldehyd von der Formel $(R)'—CH=CH—CHO$ zu liefern. Die Erfahrung hat diese Ansicht bestätigt. Doebner und v. Miller[1]) unternahmen die Einwirkung des Oenanthol's, Herr Spady[2]) im hiesigen Laboratorium, liess den Valeraldehyd einwirken, während mir[3]) von Herrn Professor v. Miller die Aufgabe zu Theil wurde, den Normalbutylaldehyd der Einwirkung auf Anilin zu unterwerfen. Zur weiteren Bestätigung der oben ausgeführten Ansichten versuchte ich auch die Einwirkung des Isobutylaldehyds, welcher nach obigen Auseinandersetzungen zu einem Chinolinderivat nicht führen konnte.

Selbstverständlich müssen, vorausgesetzt, dass alle Aldehyde sich wie der Propylaldehyd condensiren, von diesem aufwärts, da nicht mehr als drei Kohlenstoffatome zur Bildung des Pyridinringes verwendet werden, Chinoline mit zwei Seitenketten entstehen und zwar haben genaue Versuche[4]), insbesondere die mit Propylaldehyd gezeigt, dass die längere Seitenkette in die α-Stellung, die kürzere in die β-Stellung tritt. So ist beispielsweise aus Propylaldehyd und Anilin ein α-Aethyl-β-Methyl-Chinolin entstanden.

Es war demnach zu erwarten, dass bei der Einwirkung von Normalbutylaldehyd ein α-Normalpropyl-β-Aethylchinolin entstehen würde.

---

1) Berl. Ber. XVII, 1719.
2) Berl. Ber. XVII, 1718.
3) Berl. Ber. XVII, 1718.
4) Berl. Ber. XVII, 1712.

Darstellung des Normalbutylaldehyds.

Da ich bei dieser vorliegenden Untersuchung grösserer Mengen dieses immerhin kostbaren Aldehyds bedurfte, so suchte ich nach einer Methode, die eine Darstellung desselben in grösseren Mengen verhältnismässig leicht gestattete. Anfangs bediente ich mich der von A. Lipp[1]) verbesserten Methode Lieben und Rossi's, und mengte 50 g Gemisch buttersauren und ameisensauren Kalks mit 100 g Eisenfeilspähnen und erhitzte das Ganze in gläsernen Retorten. Diese letzteren erhitzte ich wieder in einem Bad von Eisenfeilspähnen, wodurch sie geschont wurden und nicht so leicht zersprangen. Ich ersetzte indess die gläsernen Retorten sehr bald durch eine kupferne, welche ich ähnlich der ter-Meer-schen[2]) anfertigen liess. Dieselbe bestand aus einem flachen kupfernen Gefäss, auf das ein eiserner Deckel mit einer Asbestverdichtung luftdicht aufgeschraubt werden konnte. Der eiserne Deckel hatte in der Mitte einen ebenfalls eisernen Röhrenansatz, in den ein gebogenes Glasrohr gekittet war, das in einen Kühler mündete. So war es leicht möglich, innerhalb einer Stunde 100 g Gemisch buttersauren und ameisensauren Kalks auf einmal zu destilliren, ohne dass es überdies eines Zusatzes von Eisenfeilspähnen bedurft hätte. In dieser Weise wurden in verhältnismässig kurzer Zeit mehrere Kilo, buttersaurer und ameisensaurer Kalk, destillirt. Aus 1 Kilo Gemisch erhielt ich circa 200 g Rohbutylaldehyd. Derselbe wurde, nachdem er von einer kleinen Wasserschicht abgehoben war, fraktionirt und der bis 150° übergehende Teil mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium versetzt, bis keine Erwärmung mehr statt-

1) Liebig's Annal. 211, 354.
2) Berl. Ber. IX, 844.

fand. Hiebei hat Lipp[1]) auch bei starker Abkühlung und Concentration keine Krystalle der Sulfitverbindung erhalten können, wie es bei den meisten andern Aldehyden ja der Fall ist. Mir ist es indess einmal gelungen, die Sulfitverbindung in schönen weissen Krystallen zu bekommen.

Normalbutylaldehyd-Natriumbisulfit.

$C_4H_8O \cdot SO_3HNa$.

Dasselbe stellt weisse fettglänzende in Wasser und Alkohol leicht lösliche, in Aether unlösliche Krystallblättchen dar.

Die Analyse der getrockneten Sulfitverbindung ergab:

I. 0,3755 g lufttrockner Substanz gaben beim Glühen an an der Luft 0,1564 g SO_4Na_2 entspreched: 0,0507 g Na.

II. 0,2480 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz ergaben nach dem Glühen an der Luft 0,1005 g SO_4Na_2 entsprechend: 0,0325 g Na.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_4H_8O \cdot SO_3HNa = C_4H_9SO_4Na$	I.	II.
Na = 13,1%	13,5	13,1

Später wiederholte Versuche, abermals zu einer festen Sulfitverbindung zu gelangen, schlugen fehl.

Ich hatte diese Resultate bereits erhalten, als W. Juslin[2]) ebenfalls über eine krystallisirte Natrumbisulfitverbindung des Normalbutylaldehyds berichtete.

Die Weiterverarbeitung der Sulfitverbindung auf den freien Aldehyd geschah in der üblichen Weise. Die Lösungen des n-Butylaldehyd-Natriumbisulfits wurden durch Ausschütteln der Verunreinigungen mit Aether, Zersetzen der Sulfitverbindung mit Soda und Abdestilliren des Aldehyds mit Wasserdampf behandelt. Der überdestillirte Aldehyd wurde fraktionirt und zeigte dann die Eigenschaften des reinen Normalbutylaldehyd's (Geruch, Siedepunkt etc.)

1) Liebigs Ann. 211, 354.

2) Berl. Ber. XVII, 2505.

Condensation von Normalbutylaldehyd mit Anilin und rauchender Salzsäure.

(Darstellung des α-Normalpropyl-β-Aethylchinolins.)

Zum Zwecke der Condensation von Normalbutylaldehyd mit Anilin bei Gegenwart rauchender Salzsäure wurden 60 g Anilin (1 Molekül) mit 120 g rauchender Salzsäure gemischt und in den erkalteten Brei langsam 100 g Normalbutylaldehyd (etwas mehr als 2 Moleküle) eintropfen gelassen. Bald, nachdem bereits die Hälfte des Aldehyds eingetragen war, verwandelte der Brei sich allmählich unter starker Erwärmung in eine Flüssigkeit, die mit Wasser gekühlt wurde. Als aller Aldehyd eingetragen war, wurde 5—6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Auf diese Weise wurde eine honiggelbe, dickliche Flüssigkeit erhalten, die ich mit viel Wasser versetzte und dann von etwas Harz abfiltrirte. Als das Filtrat hierauf mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt wurde, schied sich auf der wässrigen Schicht ein braungelbes Oel aus, das mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Abdestilliren des Aethers, der fraktionirten Destillation unterworfen wurde.

Nach mehrmaligem Fraktioniren wurden folgende Hauptfraktionen gewonnen:

1) circa 20 g einer Fraktion 180—220° C
2) „ 30 „ „ „ 230—250 „
3) „ 50 „ „ „ 280—300 „

Die 1. Hauptfraction 190—220° erwies sich als hauptsächlich aus Anilin bestehend; durch öfteres Fraktioniren

konnte ihr Siedepunkt auf 180—185° herabgedrückt werden, und ausserdem hatte sie den charakteristischen Anilingeruch und gab die bekannte Reaktion mit Chlorkalklösung.

Die 2. Hauptfraktion 230—250°, bestand wie weiter unten noch ausführlicher berichtet wird, grösstenteils aus dem noch unbekannten n-Butylanilin:

Die 3. Hauptfraktion 280—300° endlich, die in grösster Menge gebildete, enthält das gesuchte α-Normalpropyl-β-Aethylchinolin.

Der chemische Verlauf der Reaktion kann demnach durch folgende Gleichung versinnlicht werden:

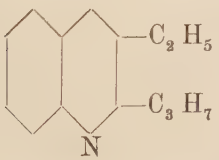
$$C_6H_5NH_2 + 2C_4H_8O = C_{14}H_{17}N + 2H_2O + H_2$$

Der in statu nascendi auftretende Wasserstoff wirkt jedenfalls in der Weise, dass ein Teil des Aldehyds zu Alkohol reduzirt wird, der dann mit Anilin bei Gegenwart der rauchenden Salzsäure das betreffende Alkylanilin bildet:

$$C_6H_5NH_2 + C_4H_8O + H_2 = C_6H_5NH \cdot C_4H_9 + H_2O$$

Ob ein anderer Teil des auftretenden Wasserstoffs auf die Chinaldinbase eingewirkt und Veranlassung zur Bildung der Tetrahydroverbindung gegeben hat, habe ich bisher mit Sicherheit experimentell noch nicht nachweisen können.

α-Normalpropyl-β-Aethylchinolin.



$= C_{14}H_{17}N$

Durch öftere fraktionirte Destillation der oben erwähnten Fraktion 3 konnte eine bei 290—292° siedende Flüssigkeit

erhalten werden, die alle Eigenschaften eines Chinolinderivates zeigte. Besser indess lässt man der gebrochenen Destillation des Basengemisches eine Behandlung mit salpetriger Säure vorhergehen:

Circa 25 g der bei 280—300° siedenden Fraktion wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und mit viel Wasser verdünnt. Dann wurde solange eine Lösung von salpetrigsaurem Natrium zugegeben, als noch ein Niederschlag entstand, kurze Zeit stehen gelassen und die abgeschiedenen öligen Nitrosoverbindungen sekundärer Basen (des Butylanilins und der Hydrobase) mit Aether ausgeschüttelt. Die in dieser Weise von sekundären Basen befreite Lösung wurde mit Natronlauge versetzt und die abgeschiedene Base nach dem Trocknen in ätherischer Lösung und Abdestilliren des Aethers fraktionirt. So wurde eine der Hauptmenge nach zwischen 290—292° übergehende farblose Flüssigkeit erhalten, die das gesuchte Chinolinderivat darstellte.

Das α-Normalpropyl-β-Aethylchinolin ist eine in reinem Zustande farblose Flüssigkeit, von nicht unangenehmem an Chinaldin erinnernden Geruch, die sich bei Zutritt von Licht und Luft bald dunkel färbt. In verdünnten Säuren ist sie leicht löslich unter Bildung der betreffenden Salze. Sie siedet bei einem Barometerstande von 720 mm unzersetzt bei 291°C, wird von salpetrigsaurem Natrium nicht angegegriffen und ist in den üblichen Lösungsmitteln, wie Alkohol-Aether etc. etc. leicht löslich. In Wasser fast unlöslich, lässt sie sich mit Wasserdämpfen ziemlich leicht übertreiben. Während die aus Propylaldehyd erhaltene Base, das α-Aethyl-β-Methylchinolin einen festen Körper vom Schmelzpunkt 56° darstellt,[1]) wird das vollkommen trockne und absolut reine α-Normalpropyl-β-Aethylchinolin selbst in einer Mischung von Schnee und Kochsalz nicht fest.

---

1) Berl. Ber, XVII, 1714.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,2670 g Substanz ergaben bei der Verbrennung 0,2170 g $H_2O = 0{,}0241$ g H und 0,8245 g $CO_2 = 0{,}2249$ g C

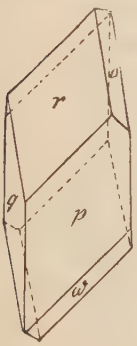
II. 0,2265 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd: 16,0 ccm Stickstoff bei 723 mm Barometerstand und einer Temperatur von 22° C. entsprechend: 0,0173 g N.

Berechnet für: $C_{14}H_{17}N$	Gefunden: I.	II.
C = 84,42%	84,23	—
H = 8,54%	9,02	—
N = 7,04%	—	7,64

Zur näheren Charakterisirung seien nachstehend einige Salze und Derivate beschrieben:

Salzsaures Salz, $C_{14}H_{17}N \cdot HCl + 2H_2O$.

Dasselbe wird leicht erhalten, wenn man die Lösung der Base in überschüssiger Salzsäure auf dem Wasserbade eindampft und dann in wenig heissem Wasser löst. Bei längerem Stehen der wässrigen Lösung wird es in triklinen platten Tafeln erhalten. Schneller und zu schöneren Exemplaren kann man gelangen, wenn man die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes mit Aether bis zur beginnenden Trübung versetzt; worauf sich dann nach einigem Stehen das Salz in prachtvoll glänzenden Krystallen an der Gefässwandung absetzt.



Leider verlieren die Krystallflächen bald ihren Glanz und werden trübe, so dass die Krystallmessungen mit Schwierigkeiten verbunden sind.

Herr Professor Haushofer, der die Güte hatte, dieselben zu messen, theilte mir darüber Folgendes mit:

„Krystallsystem: triklin. Flach prisma-
„tische oder tafelförmige Krystalle, deren
„Flächenbeschaffenheit die Gewinnung genü-

„gender Messungsresultate soweit verhinderte, dass von einer „Berechnung der morphologischen Elemente abgesehen wurde. „Sehr charakteristisch erscheint eine vollkommene Spaltbar„keit nach der Fläche q. Die Krystalle sind vorherrschend „nach der Fläche p entwickelt."

Gemessen:

$p : q = 105^0\,12'$
$p : r = 111^0\,59'$
$q : r = 98^0\,44'$
$p : o = 119^0\,30'$
$q : o = 49^0\,53'$ (über r)
$p : \omega = 126^0\,20'$.

In geringer Menge lässt sich das wasserfreie Salz in langen glänzenden Nadeln sublimiren.

Bei der Wasser- und Chlorbestimmung wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,2570 g lufttrockenes Salz verloren bei längerem Trocknen bei 100° bis zum constanten Gewicht: 0,0330 g H_2O.

Berechnet für: $C_{14}H_{17}N \cdot HCl + 2\,H_2O$	Gefunden:
$2\,H_2O = 13{,}26\,\%$	12,84 %

II. 0,2442 g bei 100° getrockneten Salzes gaben bei der Ausfällung des Chlors mit salpetersaurem Silber:

0,1472 g $AgCl$ = 0,03654 g Cl.

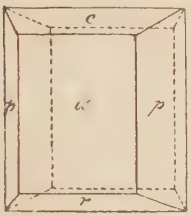
Berechnet für: $C_{14}H_{17}N \cdot HCl$	Gefunden:
$Cl = 15{,}07\,\%$	14,96 %

Salpetersaures Salz $C_{14}H_{17}N \cdot NO_3H + H_2O$.

Uebergiesst man die Base mit mässig verdünnter Salpetersäure, so verwandelt sie sich unter Erwärmen in ein braungelbes Oel, das sich auf Zusatz von Wasser auflöst. Die noch überschüssige Salpetersäure wird nun durch vorsichtigen Zusatz von Base möglichst neutralisirt, worauf dann nach

einiger Zeit der grösste Theil des Salzes in weissen Kyrstallnadeln auskrystallisirt. In prächtigen, messbaren, oft zolllangen Krystallen erhält man das Salz beim Umkrystallisiren aus Alkohol oder, wenn man die alkoholische Lösung vorsichtig mit Aether versetzt.

Auch über dieses Salz hatte Herr Professor Haushofer die Güte, mir Folgendes mitzutheilen:



„Krystallsystem: monoklin.

$a : b : c = 1{,}8813 : 1 : 1{,}4685$

$\beta = 75^0\ 40'$

„Flach prismatische in Bezug auf „die Flächenbeschaffenheit unvollkommen „entwickelte Krystalle der Combination „$\infty P \infty$(a), ∞P(p), oP(c), $P \infty$(r). Ausgezeichnet spaltbar nach „der basischen Fläche oP.

Gemessen:		Berechnet:
c : a	= * 104° 20′	— —
p : p	= * 122° 30′ (seitlich)	— —
p : a	= 118° 30′	118° 45′
r : a	= * 118° 49′	— —

„Ebene der optischen Axen die Symmetrieebene; erste „Mittellinie fast normal auf oP; auf dünnen Spaltungs„lamellen erscheint im convergenten polarisirten Licht das „Lemniskatensystem beider Axen mit kleinem Axenwinkel; „Dispersion nicht zu unterscheiden."

Die Wasser- und Stickstoffbestimmung ergab folgendes:

I. 0,2340 g lufttrockenes Salz verloren nach längerem Trocknen bei 100° bis zum constanten Gewicht, wobei die Substanz schmolz und beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrte: 0,0144 g H_2O.

Berechnet für: $C_{14}H_{17}N \cdot HNO_3 + H_2O$	Gefunden:
H_2O = 6,43 %	6,16 %

II. 0,2268 g lufttrockenes Salz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 22,0 ccm N bei 722 mm Druck und 28° C. entsprechend: 0.02304 g N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{17}N \cdot HNO_3 + H_2O$	
N = 10,00 %	10,16 %

Schwefelsaures Salz $C_{14}H_{17}N \cdot SO_4H_2$.

Dieses wird erhalten, indem man die Base in Schwefelsäure löst, den Ueberschuss der Säure möglichst mit Base neutralisirt und auf dem Wasserbade eindampft. Beim Erkalten erstarrt die concentrirte Lösung zu einem Brei von concentrisch gruppirten Krystallnadeln, die ohne Krystallwasser krystallisiren. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Eine Schwefelsäurebestimmung ergab folgende Resultate:

0,2300 g trockene Substanz gaben in Wasser gelöst und mit Chlorbarium gefällt:

$$0{,}1816\ g\ SO_4Ba = 0{,}0764\ g\ SO_4H_2$$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{17}N \cdot SO_4H_2$	
SO_4H_2 = 33,00 %	33,22 %

Wie Chinolin und Chinaldin bildet auch diese Base ein schön krystallisirendes Pikrat und Chromat.

Pikrinsaures Salz. $C_{14}H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Dasselbe wird leicht erhalten durch Vermischen einer alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Pikrinsäure. Es krystallisirt in Form glänzender gelber Blättchen, die in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol sehr schwer löslich sind. Aus heissem Wasser krystallisirt das Salz in schön gelben Nadeln, aus heissem Alkohol in glitzernden Blättchen vom Schmelzpunkt 163° C.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte obige Formel:

0,2120 g Substanz gaben bei der Verbrennung 25,0 ccm N bei 24°C und 720mm Barometerstand entsprechend: 0,02668 gN.

Berechnet für $C_{14}H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$:	Gefunden:
N = 13,08	12,59

Chromsaures Salz: $(C_{14}H_{17}N)_2 \cdot Cr_2O_7H_2$.

Dieses für Chinolinderivate so charakteristische Salz wird leicht durch Vermischen einer salzsauren Lösung der Base mit einer Lösung von Kaliumbichromat in der Siedehitze als ein braunes Oel erhalten, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder besser aus verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure kann man es leicht in prächtigen, langen orangegelben Nadeln erhalten, die, dem Licht und der Luft ausgesetzt, sich infolge oberflächlicher Zersetzung schwarz färben.

Beim Glühen des trocknen Salzes gaben 0,1963 g Substanz 0,0483 g Cr_2O_3.

Berechnet für $(C_{14}H_{17}N)_2Cr_2O_7H_2$:	Gefunden:
Cr_2O_3 = 24,79 %	24,60 %

Platindoppelsalz $(C_{14}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Dasselbe wird durch Zusatz von Platinchloridlösung zu einer salzsauren Lösung der Base in Form gelber in kaltem Wasser unlöslicher Nadeln erhalten, die sich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser oder besser heissem Salzsäure haltigen Alkohol in reinem Zustande erhalten lassen und kein Krystallwasser besitzen.

Die Platinbestimmung gab folgendes Resultat:

0,1140 g trockne Substanz hinterliessen beim Glühen: 0,0273 g Pt.

Berechnet für: $(C_{14}H_{17}N \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden:
Pt = 24,09 %	23,95 %

Jodmethylat: $C_{14}H_{17}N \cdot JCH_3 + H_2O$.

Als tertiäre Base vereinigt sich das α-n-Propyl-β-Aethylchinolin leicht mit Jodmethyl. Zur Darstellung wird ein Gemisch der Base mit etwas mehr als der berechneten Menge Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr bei Wasserbadtemperatur einige Stunden erhitzt. Der erhaltene Krystallbrei wird in Alkohol gelöst und mit Aether vorsichtig das Jodmethylat gefällt. Dasselbe ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslich. Es krystallisirt mit 1 Molekül Wasser aus verdünntem Alkohol in schönen gelben Nadeln, die bei 172° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit schmelzen.

Wasser- und Jodbestimmung lieferten folgende Resultate:

I. 0,1938 g lufttrockne Substanz verloren bei längerem Trocknen bei 100° bis zum constanten Gewicht 0,0098 g H_2O

Berechnet für: $C_{14}H_{17}N \cdot JCH_3 + H_2O$	Gefunden:
$H_2O = 5{,}02$	5,06 %

II. 0,1346 g lufttrockne Substanz gaben in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber versetzt: 0,0876 g AgJ = 0,04734 g J.

Berechnet für: $C_{14}H_{17}N \cdot JCH_3 + H_2O$	Gefunden:
$J = 35{,}38$ %	35,17 %

Platindoppelsalz des Chlormethylats.

$(C_{14}H_{17}N \cdot CH_3Cl)_2 PtCl_4$.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Jodmethylats mit einer Lösung von salpetersaurem Silber, filtrirt und fällt aus dem Filtrat das Silber durch Salzsäure, so gibt das Filtrat hievon auf Zusatz von Platinchlorid das Platindoppelsalz des Chlormethylats in Form prächtiger orangegelber oft

dendritisch vereinigter Nadeln, die kein Krystallwasser besitzen. Eine Platinbestimmung bestätigte obige Formel:

0,2222 g bei 110° getrocknete Substanz gaben beim Glühen: 0,0515 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{14}H_{17}N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$	
Pt = 23,28%	23,18%

Wie mit Platinchlorid, so gibt die Base $C_{14}H_{17}N$ auch mit andern Metallsalzen z. B. Quecksilberchlorid, schön krystallisirende Doppelsalze, die aber nicht näher untersucht wurden.

Ueber die weitere Untersuchung der Base, speciell deren Oxydation, soll nach Besprechung der Nebenprodukte berichtet werden.

Es wurde deshalb das Hauptaugenmerk auf das wichtigste und in grösster Menge entstandene Nebenprodukt gerichtet, auf die Fraktion 230—250°.

Normalbutylanilin. $C_6H_5NH \cdot C_4H_9$.

Durch öfters wiederholte fraktionirte Destillation konnte aus der oben erwähnten mit Numero 2 bezeichneten Fraktion ein einheitliches Produkt nicht erzielt werden. Es wurde deshalb in nachstehender Weise mit Hilfe der Nitrosoverbindung gereinigt. Die Fraktion 230°—250° wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und so lange eine Lösung von salpetrigsaurem Natrium zugesetzt, als noch eine Trübung entstand. Am nächsten Tage hatte sich am Boden des Gefässes ein schweres gelbes Oel, das Nitrosamin des Butylanilins, angesammelt. Es wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen, um überschüssige Säure zu entfernen, und nach dem Abdampfen des Aethers auf dem Wasserbade die Nitrosoverbindung mit Wasserdampf überdestillirt, wobei ziemlich leicht ein gelbes Oel

überging, während etwaige Nitrosoverbindungen von Tetrahydrochinolinderivaten zurückblieben. Das gelbe Oel wurde abgehoben und in der fünffachen Menge Eisessig gelöst. Diese Lösung wurde zum Sieden erhitzt, hierauf ein grosser Ueberschuss von Zinkstaub (ebenfalls die fünffache Menge) in kleinen Portionen zugegeben, bis die Lösung fast farblos war; dann wurde von dem unangegriffenen Zinkkuchen abgegossen, mit Wasser verdünnt, filtrirt und nach Abscheidung des Zinks mit Natronlauge das n-Butylanilin mit Wasserdampf übergetrieben. Im Destillat wurde es mit Aether aufgenommen und nach dem Trocknen der ätherischen Lösung und Abdampfen des Aethers destillirt, wobei fast alles bei 234—237° überging.

Das Normalbutylanilin ist eine farblose ölige Flüssigkeit, in den üblichen Lösungsmitteln und verdünnten Säuren leicht löslich. Es siedet unter 720 mm Druck bei 235° C, ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und hat in verdünntem Zustande einen angenehmen blumenartigen, schwach an Butter erinnernden Geruch. Durch Oxydationsmittel wie chromsaures Kali wird es zerstört, wobei der charakteristische Geruch von Butylaldehyd und Buttersäure auftritt. Durch seine Nitrosoverbindung kennzeichnet es sich als sekundäres Amin. Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

I. 0,1137 g trockne Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,1058 g H_2O = 0,01175 g H und 0,3367 g CO_2 = 0,09183 g C.

II. 0,2000 g trockne Substanz lieferten 17,8 ccm N bei 720 mm und 19° C = 0,01944 g N.

Berechnet für $C_{10}H_{15}N$:	Gefunden:	
	I.	II.
C = 80,54 %	80,76	—
H = 10,06 %	10,33	—
N = 9,40 %	—	9,72

Es charakterisirt sich, wie einige der nachstehenden Derivate zeigen, als sekundäres Amin und füllt in der Reihe der monoalkylirten Aniline mit normalem Alkoholradical eine bemerkenswerthe Lücke aus.

Von diesen sind jetzt bekannt:

das Methylanilin vom Siedepunkt 191°
„ Aethylanilin „ „ 204°
„ Propylanilin[1]) „ „ 214°
„ n-Butylanilin „ „ 235°

Das n-Butylanilin gibt mit Platinchlorid eine braune Ausscheidung, die sich stetig unter Dunklerfärbung zersetzt. Mit Pikrinsäure bildet es ein braunes öliges Pikrat. Dagegen gibt es mit Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure schön krystallisirende, im Wasser sehr leicht lösliche Salze, von denen nur das

salzsaure Salz $C_6H_5NH \cdot C_4H_9 \cdot HCl$

genauer untersucht wurde. Dasselbe krystallisirt ohne Krystallwasser und wird erhalten, indem man das Butylanilin in Salzsäure löst, auf dem Wasserbade einengt und die concentrirte Lösung in einer offenen Schale erkalten und langsam verdunsten lässt, wobei es in schönen weissen Krystallnadeln anschiesst. Es ist in Wasser und Alkohol ausserordentlich leicht löslich und lässt sich in geringer Menge sublimiren.

Eine Chlorbestimmung des lufttrocknen Salzes ergab:

0,2964 g Substanz gaben:

0,2290 g $AgCl = 0{,}05665$ g Cl.

Hieraus berechnet für: $C_6H_5NH \cdot C_4H_9 \cdot HCl$	Gefunden:
Cl = 19,13 %	19,11 %

Das salpetersaure Salz ist ebenfals in Wasser und Alkohol leicht löslich und zersetzt sich beim Stehen der wässrigen Lösung an der Luft unter Bildung brauner Schmieren.

1) Berl. Ber. XVI, 909.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt in feinen luftbeständigen weissen Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

Nitrosamin des Normalbutylanilins.

$$C_6H_5-N\begin{matrix}C_4H_9\\NO\end{matrix}$$

Als sekundäres Amin bildet das n-Butylanilin, wie schon erwähnt, eine in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche in Alkohol und Aether leicht lösliche gelbe, flüssige Nitrosoverbindung, deren Darstellung bereits beschrieben wurde. Um ein analysenreines Präparat zu erhalten, wurde die getrocknete ätherische Lösung nach dem Abdampfen des Aethers auf dem Wasserbade über Schwefelsäure gebracht, um die letzten hartnäckig anhaftenden Spuren von Aether zu entfernen. So wurden dann bei der Analyse befriedigende Resultate erhalten:

I. 0,3165 g Substanz gaben bei der Verbrennung: 0,2248 g H_2O = 0,02498 g H und 0,7778 g CO_2 = 0,21213 g C.

II. 0,3487 g Substanz gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung: 53,0 ccm N bei einer Temperatur von 22° C und 720 mm Barometerstand, entsprechend: 0,057065 g N.

Berechnet für: $C_6H_5 \cdot N\begin{matrix}C_4H_9\\NO\end{matrix} = C_{10}H_{14}N_2O$	Gefunden: I.	II.
C = 67,41 %	67,02	—
H = 7,86 %	7,89	—
N = 15,73 %	—	16,36
O = 9,00 %	—	—

Das Nitroso-n-Butylanilin ist eine gelbe Flüssigkeit von ätherischem Geruch, die sich an der Luft durch Oxydation

dunkelgrün bis schwarz färbt. Die Liebermann'sche Reaktion für Nitrosoverbindungen zeigt sie in ausgezeichneter Weise.

Acetylnormalbutylanilin.

$$C_6H_5—N\begin{cases}C_4H_9\\C_2H_3O\end{cases}$$

Als sekundäres Amin gab das n-Butylanilin ferner, mit Essigsäureanhydrid mehrere Stunden gekocht, das entsprechende Acetylderivat als eine farblose in einer Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruche und dem Siedepunkte 273—275° unter einem Drucke von 718 mm.

Eine Stickstoffbestimmung lieferte:

0,1773 g Substanz gaben: 13,5 ccm N, bei 28° C und 722 mm Druck, ertsprechend: 0,014175 g N.

Berechnet für: $C_{12}H_{17}NO$.	Gefunden:
N = 8,38 %	7,99 %

Oxydation des α-Normalpropyl-β-Aethylchinolins.

Kugler[1]) hat bei der Oxydation von α-Aethyl-β-Methylchinolin mit Chromsäure eine β-Methylchinolincarbonsäure erhalten; es ist demnach die Seitenkette in der α-Stellung bis zum Carboxyl abgebaut worden. Wenn sich die von mir erhaltene Basis ebenso verhielt, so musste ich eine β-Aethylchinolincarbonsäure erhalten und es war dann ein weiterer Anhaltspunkt für die von mir der Basis vindicirte Formel gegeben. Die Oxydation nahm ich mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung vor und musste dabei im Gegensatz zu den bisher gemachten Erfahrungen jeden Ueberschuss an Chromsäure vermeiden, um gute Ausbeuten zu bekommen. In weiterer Linie ist die Ausbeute wesentlich abhängig von der Reinheit der Base, indem geringe Mengen von Unreinigkeiten oder Spuren Hydroverbindungen jene bedeutend herabdrücken.

Die Verhältnisse bei Darstellung des Oxydationsgemisches waren folgende:

10 g ganz reine Base werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und diese Lösung nach und nach unter häufigem Umschwenken zu einem in einem Literkolben befindlichen Gemisch von 35 g Chromsäure, 60 g concentrirter Schwefelsäure und 250 g Wasser gegeben und mehrere Tage auf dem Wasserbade erwärmt, bis alle Chromsäure reduzirt ist, die Lösung also die rein grüne Färbung der Chromoxydsalze angenommen hat. Ist dieser Fall eingetreten, so

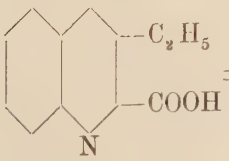
1) Berl. Ber. XVII, 1715.

verdünnt man mit Wasser auf circa 2 Liter, erhitzt zum Kochen und fügt dann so lange verdünntes wässriges Ammoniak hinzu, bis alles Chrom als Chromhydroxyd gefällt ist, filtrirt heiss und wäscht oder noch besser kocht den Chromhydroxydniederschlag mehrere Male mit heissem Wasser aus. Die vereinigten Filtrate werden auf dem Wasserbade eingeengt, bis sich eine Haut auf der Oberfläche der Flüssigkeit zeigt und dann erkalten gelassen, wobei sich der grösste Theil der freien Säure in weissen Flocken, die unter dem Mikroskop sich als aus Nadeln bestehend zeigen, ausscheidet; jedenfalls hat sich beim längeren Eindampfen das zuerst gebildete Ammoniaksalz der Säure dissociirt. Die Säure wird abfiltrirt und zur völligen Trennung von etwa mitauskrystallisirtem schwefelsauren Ammoniak aus Alkohol umkrystallisirt. Die noch in Lösung befindliche Säure gewinnt man am besten mittels des in Wasser unlöslichen Kupfersalzes, indem man das Filtrat von der Säure mit Kupfersulfatlösung versetzt und das ausgefallene hellgrüne Kupfersalz nach dem Auswaschen mit heissem Wasser und Alkohol mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Aus 10 g Base wurden im günstigsten Falle 3 g rohe Säure erhalten. Aus dem Chromhydroxydniederschlag lassen sich durch Destillation mit Wasserdampf noch circa 2 g unveränderte Base zurückgewinnen.

β-Aethyl-α-Chinolincarbonsäure.

(β-Aethylchinaldinsäure).



$= C_{12}H_{11}NO_2$.

Die so erhaltene Säure bildet mit Alkohol leicht übersättigte Lösungen und krystallisirt daraus in feinen zu

Büscheln vereinigten Nadeln. Sie ist in Aether schwieriger, in Wasser, namentlich heissem, leicht löslich und kann daraus bei langsamem Verdunsten über Schwefelsäure in glänzenden Krystallnadeln erhalten werden, die $^1/_2$ Molekül Krystallwasser zurückhalten und bei 148° C unter Kohlensäureentwicklung schmelzen. Auch aus heissem Benzol kann sie gut umkrystallisirt werden. Die lufttrockne Säure, analysirt, ergab folgende Resultate:

I. 0,1170 g Substanz gaben bei der Verbrennung:
0,0667 g H_2O = 0,0074 g H
und 0,2917 g CO_2 = 0,07955 g C

II. 0,2090 g Substanz gaben:
0,1170 g H_2O = 0,0130 g H
und 0,5236 g CO_2 = 0,1428 g C

III. 0,1615 g Substanz gaben bei der volumetrischen Stickbestimmung: 9,6 ccm N bei 27° C und 715 mm Druck = 0,0100347 g N.

Berechnet für: $C_{12}H_{11}NO_2 + {}^1/_2H_2O$		Gefunden: I.	II.	III.
C	= 68,57 %	68,03	68,33	—
H	= 5,71 %	6,32	6,22	—
N	= 6,67 %	—	—	6,21
O	= 19,05 %	—	—	—

Die Analyse gab demnach Zahlen, welche auf eine Aethylchinolincarbonsäure stimmten und die weitere Untersuchung ergab, dass sich das Aethyl in der β-Stellung befand.

Im Besitze nur geringer Mengen Materials begnügte ich mich mit der Untersuchung nur weniger Salze der Säure, die Hauptmenge derselben für die trockne Destillation aufsparend.

Die Säure $C_{12}H_{11}NO_2$ reagirt auf Lakmuspapier sauer und bildet sowohl mit Alkalien wie mit Säuren Salze.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus stark salzsaurer Lösung in feinen zu Büscheln vereinigten gelben Nadeln.

Das pikrinsaure Salz ist in Wasser und kaltem Alkohol schwer löslich, bildet feine gelbe Nadeln und schmilzt bei 153° C.

Genauer untersucht wurde das

Kupfersalz $(C_{12}\,H_{10}\,NO_2)_2\,Cu$.

Dasselbe wird in Form eines schön blaugrünen Pulvers erhalten, das sich unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln bestehend erweist, wenn man die wässrige Lösung der Säure oder deren Ammoniaksalz in der Hitze mit concentrirter Kupfersulfatlösung fällt und den Niederschlag mit heissem Wasser und Alkohol wäscht, oder indem man eine Lösung der Säure oder eines Salzes derselben in Alkohol mit alkoholischer Kupferchloridlösung mischt, wobei sich das Kupfersalz besonders schön als hellblaues mikrokrystallinisches Pulver ausscheidet. Leider gaben zwei Verbrennungen des Salzes im Schiffchen zu niedrige Zahlen für Kohlenstoff und Kupferoxyd, da bei der Analyse dieses Salzes jedesmal, auch bei noch so vorsichtigem Erhitzen, eine plötzliche Zersetzung im Platinschiffchen eintrat. Ein besseres Resultat lieferte eine blosse Kupferbestimmung durch Glühen im Porzellantiegel.

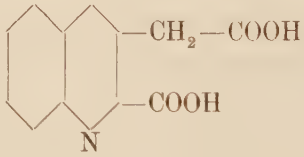
0,0906 g bei 100° getrocknetes Salz, hinterliessen beim Glühen: 0,0154 g CuO.

Berechnet für: $(C_{12}\,H_{10}\,NO_2)_2\,Cu$	Gefunden:
$CuO = 17{,}13\,\%$	17,00

Das Silbersalz wird als weisser amorpher Niederschlag erhalten beim Versetzen einer wässrigen Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber. Lässt man die heiss gesättigte alkoholische Lösung dieses Salzes erkalten, so gesteht das Ganze zu einem gallertartigen sehr voluminösen Brei, der

sich indess unter einem guten Mikroskop als Gemenge feiner Krystallnadeln erwies. Zur Analyse reichte die vorhandene Menge nicht aus.

Es sei hier noch erwähnt, dass unter noch nicht ermittelten Umständen eine zweite Säure sich bildete, die bei 300° noch nicht schmilzt, in Wasser vollständig unlöslich ist, sich aber leicht in Alkalien und Ammoniak und in der Hitze auch in kohlensauren Alkalien auflöst. Aus diesen selbst sehr verdünnten Lösungen wird sie durch Säuren, auch Essigsäure, in Form filziger äusserst feiner Nädelchen abgeschieden, die aus Alkohol in farblosen Nadeln umkrystallisirt werden können. Leider war die geringe Menge (circa ein halbes Decigramm) nicht genügend zur Analyse, und so mag hier blos die Vermuthung Platz finden, dass, da sie in ihrer Unlöslichkeit in Wasser und ihrem hohen Schmelzpunkt an die Zimmtcarbonsäure W. Löw's[1]) erinnert, sie eine Säure von vielleicht folgender Constitution sein könnte:



1) Berl. Ber. XVIII, 948.

Destillation der β-Aethyl-α-Chinolincarbonsäure.

Von ganz besonderem Interesse musste die Destillation dieser Säure sein, da sie unter Kohlensäureentwicklung das von A. Baeyer und Jackson[1]) zuerst dargestellte und von C. Riedel[2]) später zu β-Benzochinolincarbonsäure oxydirte β-Aethylchinolin liefern musste. Da nun jene Forscher wegen der geringen ihnen zu Gebote stehenden Menge, ausser einer Analyse des Platindoppelsalzes, nichts Näheres über die Base, zumal nicht deren Siedepunkt anzugeben in der Lage waren, dies ebensowenig Riedel that, so gereichte es mir zu besonderer Genugthuung, wenigstens soviel Material in Händen zu haben, um sowohl eine genauere Analyse der freien Basis, als auch eine Siedepunktsbestimmung liefern zu können.

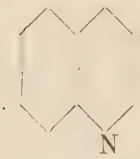
Circa 3 g reine Säure wurden in einer kleinen Retorte über freiem Feuer erhitzt. Die Säure schmilzt sehr bald und zersetzt sich auch sofort unter starkem Aufschäumen, so dass man, um Uebersteigen zu verhüten, das Feuer entfernen muss. Sobald die Masse ruhiger fliesst, erhitzt man stärker, worauf zuerst ein hellgelbes Oel überdestillirt. Seine Menge betrug circa 1,5 g. Färbt sich das Destillat dunkler und wird zähflüssiger, so wechselt man die Vorlage. Jetzt wurden nur geringe Mengen eines dicklich braunen Oeles erhalten, und in der Retorte blieb ein schwarzer kohliger Rückstand.

Das gelbe ölige Destillat, das gesuchte Aethylchinolin darstellend, wurde mit der gleichen Menge Aether versetzt, mit einigen Stückchen Aetzkali getrocknet und in einem Destillirkölbchen, nach vorsichtigem Abtreiben des Aethers, langsam destillirt. Fast die ganze Menge ging bei 263 bis 266° über, einen geringen harzigen Rückstand im Kölbchen zurücklassend.

---

1) Berl. Ber. XVIII, 115.
2) Berl. Ber. XVI, 1609.

β-Aethylchinolin.



$= C_{11}H_{11}N$

So dargestellt stellt das β-Aethylchinolin eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, deren Geruch nicht unangenehm ist und schwach an den des Chinolins erinnert. Es siedet unter 718 mm Barometerstand bei 265° C und ist in verdünnten Säuren unter Bildung der betreffenden Salze leicht löslich.

Die Elementaranalyse bestätigte die obige Zusammensetzung:

I. 0,2354 g Substanz gaben bei der Verbrennung:
$0{,}1598\ g\ H_2O = 0{,}0177\ g\ H$
und $0{,}7231\ g\ CO_2 = 0{,}1972\ g\ C$

II. 0,1854 g Substanz gaben bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung: 14,7 ccm N bei 22° C und 722 mm Druck, entsprechend: 0,0159 g N.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{11}H_{11}N$	I.	II.
C = 84,07 %	83,77	—
H = 7,01 %	7,43	—
N = 8,91 %	—	8,58.

Im Uebrigen kann ich die Angaben von Baeyer und Jackson über das

Platindoppelsalz des β-Aethylchinolins
$(C_{11}H_{11}N \cdot HCl)_2\,PtCl_4$

bestätigen. Es wird in schönen gelben Nadeln erhalten, die an der Luft ihren Glanz verlieren und matt werden und sich leicht aus verdünnter Salzsäure in schön orangegelben

Nadeln, die zu Krystallbüscheln vereinigt sind, umkrystallisiren lassen.

Eine Platinbestimmung des bei 110° getrockneten Salzes ergab:

0,1980 g Substanz lieferten beim Glühen 0,0523 g Pt.

Berechnet für: $(C_{11}H_{11}N \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden:
Pt = 26,88 %	26,42 %

Das Pikrat des β-Aethylchinolins wurde durch Zusatz von wässriger Pikrinsäure zu einer verdünnten schwefelsauren Lösung des β-Aethylchinolins erhalten, wobei es nach einiger Zeit in prachtvoll schimmernden gelben, feinen Nadeln auskrystallisirte, die abfiltrirt und getrocknet, den Schmelzpunkt 163° C zeigten. Zu einer Analyse reichte das Material nicht aus.

Es ist wohl zweifellos, dass diese Basis identisch ist mit dem von Baeyer und Jackson[1]) erhaltenen β-Aethylchinolin. Es spricht dafür nicht allein die Gleichheit des Platindoppelsalzes, sondern noch mehr die Analogie in der Darstellung dieser Base mit dem von Kugler[2]) erhaltenen β-Methylchinolin.

Als letzte entscheidende Stütze für diese Annahme der Constitution wäre freilich die Oxydation des Aethylchinolins mit Chromsäure gewesen, wobei ich die Riedel'sche[3]) β-Benzochinolincarbonsäure hätte erhalten müssen. Leider aber hat das Material zu dieser Oxydation nicht mehr ausgereicht, und muss ich die Ausführung dieses Versuches der nächsten Zeit vorbehalten.

---

1) Berl. Ber. XIII. 115.

2) Eine Arbeit von Dobner und v. Miller, welche die von Kugler erhaltene Base zweifellos als β-Methylchinolin nachweist, ist bereits im Druck.

3) Berl. Ber. XVI, 1609.

Anhang.

Obwohl nach den im Vorhergehenden auseinander gesetzten Anschauungen nicht zu erwarten war, dass der Isobutylaldehyd mit Anilin und Salzsäure ein Chinolinderivat ergeben würde, so habe ich gleichwohl, und war es auch nur, um diese Ansichten zu stützen, die Einwirkung des Isobutylaldehyds auf Anilin bei Gegenwart von concentrirter Salzsäure versucht. Der Isobutylaldehyd $\begin{matrix} CH_3 & CH_3 \\ \diagdown & \diagup \\ & CH \\ & | \\ & CHO \end{matrix}$ konnte nicht in ein Homologes des Acrolëins übergehen, bei ihm konnte die Gruppe $-CH=CH-CHO$, welche O. Doebner und W. v. Miller zum Gelingen ihrer Synthese voraussetzen, nicht erzielt werden. Der Versuch war aber trotzdem interessant, zumal Fossek[1]) aus Isobutylaldehyd, nach dem Verfahren, wie es Lieben und Zeisel[2]) für Propylaldehyd anwandten, einen durch Zusammentritt zweier Moleküle Isobutylaldehyd entstehenden ungesättigten Aldehyd erhalten hat. Derselbe ist aber keineswegs ein Derivat des Acrolëins; Fossek selbst konnte bis jetzt noch keine Constitutionsformel dafür aufstellen, und auch meine eigenen Versuche, die ich mit dem, eigens zu diesem Zwecke dargestellten Aldehyd Fossek's anstellte, erwiesen sich als erfolglos, indem derselbe, das Anilin grösstentheils unverändert lassend, fast vollständig verharzte.

1) Wiener Monatsh. 1881. 614.
2) Wiener Monatsh. 1883. 10.

Die Einwirkung des Isobutylaldehyds auf Anilin liess ich nun in folgender Weise vor sich gehen:

25 g Anilin wurden nach und nach unter Abkühlung mit 40 g Isobutylaldehyd versetzt; das Gemisch erwärmt sich stark und es tritt Trübung ein unter Austritt von Wasser. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit werden unter starker Abkühlung allmählich 50 g rauchende Salzsäure zugegeben, wobei sich die Flüssigkeit neuerdings stark erwärmt, und dann einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird mit viel Wasser verdünnt, wobei Harz ausfällt. Einen öfters dabei entstehenden rothen Farbstoff kann man mit Chloroform dem Filtrat entziehen. Aus diesem wird die Base mit Natronlauge als dicker, gelblich weisser, vollständig amorpher Niederschlag erhalten, den man abfitrirt und trocknet. Sämmtliches etwa zurückgehaltenes Anilin lässt sich durch Destillation mit Wasserdampf entfernen, da die amorphe Base mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Zur Reinigung wird die rohe gelbe bis gelbbraune Base in Petroleumäther gelöst, von ungelöstem Harz abfiltrirt und dieser Lösung durch Ausschütteln mit sehr verdünnter Schwefelsäure entzogen, wobei die geringen in den Petroleumäther übergegangenen Verunreinigungen in demselben zurückbleiben. Aus der schwefelsauren Lösung wird die Base mit Natronlauge oder besser mit Ammoniak als schneeweisser Niederschlag erhalten, der nach dem Auswaschen und Trocknen ein äusserst leichtes, rein weisses, vollständig amorphes Pulver darstellt. Die Analyse stimmte noch am besten mit einer Formel $C_{24}H_{36}N_2O_2$ überein.

I. 0,1280 g Substanz gaben bei der Verbrennung:
$0{,}1070\text{ g } H_2O = 0{,}0119\text{ g H}$
und $0{,}3487\text{ g } CO_2 = 0{,}0951\text{ g C}$.

II. 0,1423 g Substanz gaben bei der volumetrischen Stickbestimmung: 10,5 ccm N, bei 28° C und 720 mm Barometerstand, entsprechend: 0,0109935 g N.

Berechnet für: $C_{24}H_{36}N_2O_2$		Gefunden: I.	II.
C	= 75,00 %	74,30	—
H	= 9,37 %	9,30	—
N	= 7,29 %	—	7,72

Alle Bemühungen, die Base krystallisirt zu erhalten, schlugen fehl und ebensowenig wurde ein Salz derselben, sei es Pikrat, Platinat oder ein sonstiges Derivat, in krystallisirtem Zustande erhalten.

Dieselbe Base wurde erhalten, wenn ich das Gemisch von Anilin, Isobutylaldehyd und Salzsäure auf 150 oder 200° erhitzte, nur trat hiebei mehr Harz auf.

Die Base hat keinen bestimmten Schmelzpunkt. Bei 90° fängt sie bereits zu erweichen an und ist erst über 120° vollständig geschmolzen. Beim Destilliren zersetzt sie sich, worüber weiter unten noch die Rede sein soll. In verdünnten Säuren ist sie schon in der Kälte leicht löslich, unlöslich in verdünnter Essigsäure und wird deshalb aus ihren Lösungen in Säuren durch essigsaures Natrium vollständig ausgefällt. In Wasser unlöslich, löst sie sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Eisessig etc., bleibt aber beim Verdunsten dieser Lösungsmittel immer amorph zurück.

Aus den Lösungen in verdünnten Säuren wird durch salpetrigsaures Natrium ein fester, hellbrauner, unlöslicher Niederschlag (Nitrosoderivat?) gefällt, der ebenfalls nicht krystallisirt erhalten werden konnte und die Liebermann'sche Reaktion nicht zeigte.

Kocht man die alkoholische Lösung der Base mit etwas Chloranil, so färbt sie sich prachtvoll tiefblau.

Eine weitere charakteristische Reaktion ist die, dass eine sehr verdünnte salzsaure Lösung der Base, mit einer Spur unterchlorigsaurer Natronlösung versetzt, eine schön rosarothe Färbung annimmt, die durch überschüssiges unterchlorigsaures Natron verschwindet. Weder Chlor, Brom,

Jod, salpetrige Säure, noch sonst ein Oxydationmittel bringen diese Reaction hervor.

Alle diese Versuche lassen die Frage unentschieden, ob man es hier mit einem chemisch einheitlichen Individuum zu thun hat oder nicht; jedenfalls ist kein Chinolinderivat entstanden. Ein solches erhielt ich auch nicht, als ich, wie schon erwähnt, den nach Fossek dargestellten Aldehyd[1]) der Condensation mit Anilin und concentrirter Salzsäure unterwarf.

Destillation der amorphen Base.

Beim Destilliren zersetzt sich, wie schon bemerkt, die Base und nur minimale Mengen eines öligen Destillats werden erhalten. Eine bedeutend bessere Ausbeute dieses Oels bekommt man, wenn man die Base mit dem gleichen Gewicht Chlorzink gemischt, destillirt. Es bleiben aber immer grössere Mengen harzigen kohligen Rückstandes zurück, und ausserdem entwickeln sich unangenehm riechende Gase. Das ölige Destillat erwies sich als eine Basis. Sie wurde in verdünnter Salzsäure gelöst, nach dem Filtriren vom ungelösten Rückstand mit Natronlauge gefällt und das erhaltene Oel nach dem Trocknen in ätherischer Lösung fraktionirt. Es wurde hauptsächlich Anilin erhalten (erkannt am Geruche, dem Siedepunkt und der Reaktion mit Chlorkalklösung) und eine bei 280°—300° siedende Fraktion, deren genaueres Ausfraktioniren wegen der zu geringen Menge nicht gut möglich war. Diese Fraktion ergab indess ein schön krystallisirendes Pikrat und ein in langen gelben Nadeln krystallisirendes Chromat. Der Geruch dieser Base sowohl wie die Eigenschaften ihrer Salze weisen auf ein Chinolinderivat hin, dessen nähere Untersuchung indess noch aussteht.

1) Wien. Monatsh. 1881. 614.

Die in vorstehender Arbeit erhaltenen Resultate lassen sich in Kürze folgendermassen zusammenfassen:

1) Normalbutylaldehyd gibt mit Anilin und concentrirter Salzsäure ein Chinolinderivat und zwar ein α-Normalpropyl-β-Aethylchinolin. Als Nebenprodukt entsteht das bisher noch unbekannte Normalbutylanilin.

2) Isobutylaldehyd gibt unter gleichen Verhältnissen kein Chinolinderivat, sondern eine amorphe Base, die beim Destilliren mit Chlorzink ein öliges an Chinolinderivate erinnerndes Produkt gibt.

3) α-Normalpropyl-β-Aethylchinolin gibt bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure β-Aethyl-α-Chinolincarbonsäure.

4) Die Aethylchinolincarbonsäure gibt bei der trockenen Destillation β-Aethylchinolin.